

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

AN 85-008911 [02] WPIDS

DNC C85-003773

TI Coated agricultural granules prepn. - involves coating active granules using water-emulsifiable organic isocyanate and nonionic surfactant.

DC A97 C03

PA (TSUB) KUMIAI CHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 59206302 A 841122 (8502)* 9 pp <--

JP 01004484 B 890125 (8907)

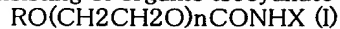
ADT JP 59206302 A JP 83-82302 830511

PRAI JP 83-82302 830511

AB JP59206302 A UPAB: 930925

The process comprises coating the active component on the granular carrier with aid of water-emulsifiable type isocyanate cpd.

consisting of organic isocyanate and nonionic surfactant of formula



(where R is 1-4C alkyl; n is integer of 1-120; X is di- or poly-isocyanate residue having at least one free isocyanato).

Granular carrier is put in a mixer, and water and/or low viscosity of hydroxy-contg. liquid cpd. (e.g., methanol, ethanol, polyethyleneglycol) is added little-by-little under stirring. Then, a fixed amt. of the water-emulsifiable type isocyanate cpd. is added under stirring to give the uniform granule.

ADVANTAGE - Heating is unnecessary in the prodn. step, so the method can be applied to the agriculturally active component which is unstable to heat and which is volatile. The reaction of the water-emulsifiable type isocyanate cpd. with water or low viscosity of hydroxy-contg. liquid cpd. forms polyurethane, and this sticks the active component to the granular carrier strongly. Peeling-off of the active component during transport and storage can be prevented. Since coating can be done uniformly, caking during storage can be prevented.

0/0

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報 (B 2)

昭 64 - 4484

⑫ Int. Cl.

A 01 N 25/12

識別記号

A J A

庁内整理番号

7215-4H

⑬ 公告 昭和64年(1989)1月25日

発明の数 1 (全 9 頁)

⑭ 発明の名称 被覆型農薬用粒剤の製造法

⑮ 特 願 昭 58 - 82302

⑯ 公 開 昭 59 - 206302

⑰ 出 願 昭 58 (1983) 5 月 11 日

⑱ 昭 59 (1984) 11 月 22 日

⑲ 発 明 者 平 林 義 則 静岡県清水市北脇 215 番地
⑲ 発 明 者 安 達 亨 一 静岡県焼津市すみれ台 1 丁目 9 番 18 号
⑲ 発 明 者 坂 本 彬 静岡県静岡市北 1664 番の 7
⑲ 出 願 人 クミアイ化学工業株式 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 26 号
社 会 会 社

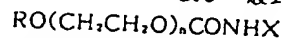
審 査 官 岡 本 利 郎

⑳ 参 考 文 献 特 開 昭 58 - 181782 (J P, A) 特 開 昭 58 - 205536 (J P, A)

1

㉑ 特許請求の範囲

1 粒状担体に農薬活性成分を被覆せしめるのに、有機イソシアネート及び一般式：



(式中 R は炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基を、n は 1 ~ 120 の整数を、X は少なくとも 1 個の遊離イソシアナート基を含有するジ-又はポリイソシアネートの残基を示す。) で表わされる非イオン界面活性剤を含有する水乳化型イソシアネート化合物を使用することを特徴とする被覆型農薬用粒剤の製造法。

発明の詳細な説明

(発明の目的)

本発明は、被覆型農薬用粒剤の製造法に関するものである。

(従来技術)

近年、農薬の散布形態としては、ドリフトによる環境汚染の防止、所望の圃場への全量施用、散布の省力化、散布者への危害防止等の観点より粒状製剤の使用が増加している。これら、現在、使用されている農薬用粒剤の製造法を大別すると練込み法、吸着法および被覆法の 3 種類になる。しかし、それぞれの方法も欠点を有している。

まず、「練込み法」について：

本方法は粒剤製造法として主流であるが、造粒後乾燥工程を必要とし、熱に不安定な活性成分や

2

毒性が高く揮散しやすい活性成分には適さない。

また、「吸着法」について：

本方法は、活性成分の物性によってその適否が左右される。例えば、固状の活性成分の場合には高沸点の溶剤に溶解させるか、低沸点の溶剤に溶解させて吸着させた後、溶剤を回収しなければならず、コスト的に割高となり固状の活性成分には適さない。

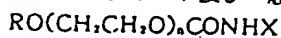
これらの方法に比較し「被覆法」は、粒状担体に活性成分を結合剤等を用いて付着被覆せしめるものであり、コスト的には比較的割安である。しかし従来の被覆法ではポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール (特公昭 40 - 8920 号)、ポリブテン (特公昭 47 - 1240 号) 等の結合剤の粘性により活性成分を粒状担体に付着させているにすぎず、貯蔵運搬時、散布時等に活性成分が粒状担体より剥離しやすく、粒剤としての本来の特性を失い安全性等に欠けることとなる。この剥離を回避する為にポリビニルアルコール (特公昭 24660 号)、アラビアガム (特公昭 42 - 28699 号) などの強力な結合剤を用いれば良いが、これらの場合には水溶液として、あるいは有機溶剤に溶解して用いる乾燥工程又は溶剤回収工程を必要とし、練込み法同様の制約を受ける。これらの問題を解決する為に各種樹脂を用いる方法が研究されているが、実用上満足される被覆型粒剤の製造法

は完成していない。樹脂を用いた場合製造時の作業性が悪く、また均一性のある液置型粒剤を得ることが困難である。さらに活性成分の剝離防止と貯蔵時の固化（固粒化）防止は相反するものであり双方を満足する製剤は得られなかった。

本発明は粒状担体に農薬活性成分を被覆せしめるに従来法の各種の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果完成されたものである。

〔発明の構成〕

本発明は粒状担体に農薬活性成分を被覆せしめるに、有機イソシアネート及び一般式：



〔式中Rは炭素原子1～4個を有するアルキル基を、nは1～120の整数を、Xは少なくとも1個の遊離イソシアナト基を含有するジ-又はポリイソシアネートの残基を示す。〕で表わされる非イオン界面活性剤を含有する水乳化型イソシアネート化合物並びに水又は低粘度の水酸基含有液体化合物を使用し、さらに要すれば物理性改良剤、安定化剤、着色剤、または界面活性剤等の補助剤を添加することによつてなる。

本発明の製造法には次の方法が採用しうる。

- (1) 混合機に粒状担体を投入し、混合しつつ少量の水及び／または低粘度の水酸基含有液体化合物、例えばメタノール、エタノール、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール等を添加し均一化させた後、所定量の水乳化型イソシアネート化合物を添加し均一になるまで十分混合する。さらに農薬活性成分及び必要により補助剤を添加し混合する。
- (2) 小型容器に水乳化型イソシアネート化合物と水または水酸基含有液体化合物を入れ予め混合し、混合機中の粒状担体に混合しつつ添加する。均一になるまで十分混合した後、農薬活性成分及び必要により補助剤を添加し更に混合する。本方法には従来の設備、混合方法等が採り得る。

次に本発明で使用する水乳化型イソシアネート化合物、粒状担体及び農薬活性成分について説明する。

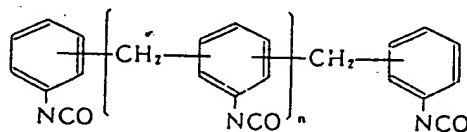
(1) 水乳化型イソシアネート化合物

有機イソシアネート及び非イオン界面活性剤となる。

(1) 有機イソシアネート：

本発明には任意の有機イソシアネートを使用し得るが、特に多数のイソシアナト基を有する有機イソシアネートである場合に価値がある。以下に例示するが、それらは単独でも、また2種以上の混合物であつても良い。

ヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族イソシアネート；m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、クロロフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート及びジフェニルエーテルジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート；シクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、シクロヘキサン-2, 3-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシル-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシル-2, 6-ジイソシアネート、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）-メタンの如き脂環式ジイソシアネート；2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、2, 4, 4'-トリイソシアナトジフェニルエーテルの如きトリイソシアネート；一般式



〔式中nは1以上の整数を示す。〕で示されるアニリンとホルムアルデヒドとの縮合により得られるポリアミンの相応する混合物をホスゲン化することにより生成されるメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネート

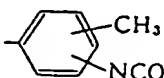
上記のものが包含されるが、好ましくは、芳香族ジイソシアネートまたは高官能性のポリイソシアネート、特にジイソシアネート、トリイソシアネート及び高官能性ポリイソシアネートを含有するメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの粗製混合物であ

る。

(4) 非イオン界面活性剤

一般式 $RO(CH_2CH_2O)_nCONHX$

(式中、Rは炭素原子1~4個を有するアルキル基を示すが、特にメチル基の場合が好ましい。nは1~120の整数を示し、好ましくは、5~25の範囲である。Xは少なくとも1個のイソシアナト基を有するポリイソシアナト残基を示し、前述の有機イソシアネート、例えばジイソシアネート、トリイソシアネート、ポリイソシアネート類の残基であつてもよい。トリレンジイソシアネートの場合に

は、Xは  である。

これらの界面活性剤は一般式

$RO(CH_2CH_2O)_nH$

(式中、R、nは前述と同一の意義を有する。)

にて示されるアルコールと少なくとも2個のイソシアナトを有するイソシアネートとを反応させることにより製造することができる。その際にアルコール1モルに対して少なくとも1モル以上のイソシアネートを使用する。反応は、アルコールをイソシアネートに添加し、反応混合物を50~150℃に加熱することにより反応を促進して実施してよい。また、反応温度を低温、例えば25℃で少量の触媒、例えばトリエチレンジアミンの存在下で実施することもできる。

(2) 粒状担体

粒状担体としては珪砂、炭酸カルシウム等の天然物、尿素等の破砕品でも良く、また造粒品でも良い。またその粒度としては通常14~250メッシュ位のものが適当であり、目的により適宜選択される。

(3) 農業活性成分

農業活性成分としては、次のものが挙げられるがこれらは単独でも、また2種以上の組成でも良い。

(4) 殺虫剤:

2, 2-ジメチル-1, 3-ベンゾジオキサソール-4-イル メチルカルバメート (ベン

ダイオカルブ)、

7-メチル N-(メチルカルバモイルオキシ) チオアセトイミデート (メソミル)、

2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチルベンゾフラン 7-イル (ジブチルアミノチオ) メチルカルバメート (カルボスルファン)、

O-3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル O, O-ジメチルホスホロチオエート (クロルピリホスメチル)、

2-ニトロメチレン-テトラヒドロ-1, 3-チアジン、

m-トリル メチルカルバメート (MTMC)、

1-ナフチル メチルカルバメート (NAC)、

S, S'-2-ジメチルアミノトリメチレンビス (チオカルバメート) (カルタツプ)、

S-2, 3-ジヒドロ-5-メトキシ-2-オキソ-1, 3, 4-チアジアゾール-3-イルメチル O, O-ジメチル ホスホロジチオエート (DMTP)、

2-メトキシベンゾ-4H-1, 3, 2-ジオキサホスホリン 2-スルフィド (サリテオン)、

2-クロロ-1-(2, 4-ジクロロフェニル) ビニル ジエチルホスフェート (CVP)、

O, O-ジエチル O-2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イル ホスホロチオエート (ダイアジノン)、

2-クロロ-1-(2, 4, 5-トリクロロフェニル) ビニル ジメチル ホスフェート (CVMP)、

O-クメニル メチルカルバメート (MIPC)、

3, 4-キシリル メチルカルバメート (MPMC)

(4) 殺菌剤:

5-メチル-1, 2, 4-トリアゾル (3, 4-b) ベンゾチアゾール (トリシラゾール)、

メタンアルソン酸鉄 (MAF)、

ペンタクロロフェノール (PCP)、

4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

(フサライド)

IV 除草剤

2-(β -ナフチルオキシ)プロピオンア
ニリド(ナブロアニリド)、2, 4, 6-トリクロロフェニル-4'-ニ
トロフェニルエーテル(CMP)、2, 4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ
-4'-ニトロフェニルエーテル(クロメトキ
シニル)、2-クロロ-4, 6-ビス(エチルアミ
ノ)-1, 3, 5-トリアジン(CAT)、2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソ
プロピルアミノ-1, 3, 5-トリアジン
(アトラジン)、2, 4-ビス(エチルアミノ)-6-メチ
ルチオ-1, 3, 5-トリアジン(シメトリ
ン)、5-tert-ブチル-3-(2, 4-ジクロ
ロ-5-イソプロポキシフェニル)-1, 3,
5-オキサジアゾール-2(3H)-オン(オ
キサジアゾン)、4-(2, 4-ジクロロベンゾイル)-1,
3-ジメチル-5-ピラゾイル-p-トルエ
ンスルホネート(ピラゾレート)、1-イソプロピル-1H-2, 1, 3-ベン
ゾチアジアジン-4(3H)-オン-2, 2
-ジオキサイド(ペンタゾン)、テトラヒドロ-3, 5-ジメチル-1,
3, 5-チアジアジン-2-チオン(ダゾメ
ット)

本発明の被覆型農薬用粒剤の製造における農
薬活性成分の使用量は粒剤当り0.1~20重量%で
あり、好ましくは0.3~10重量%である。

また水乳化型イソシアネート化合物の使用量は
粒剤当り0.05~10重量%であり、好ましくは0.1
~5重量%である。これら水乳化型イソシアネ
ート化合物における有機イソシアネートと非イ
オン界面活性剤の配合割合は前者100重量部
に対し、後者1~30重量部であり、好ましくは
5~15重量部である。更に、水または低粘度
の水酸基含有液体化合物の使用量は、使用す
る水酸乳型イソシアネート化合物を反応硬化
させるに十分な量以上であるが、のちの工程
で残分を除去しなければならぬ量以下である。

通常、水乳化型イソシアネート化合物1重量部
に対し0.1~5重量部であり、好ましくは0.3~2重
量部である。

(発明の効果)

本発明によれば、製造工程において加熱を要し
ないことより、熱に不安定な活性成分及び揮散性
の毒性に弱い活性成分にも適用でき、また当然加
熱処理設備も不要でコスト的にも有利である。水
乳化型イソシアネート化合物と水または低粘度水
酸基含有液体化合物との反応によりポリウレタン
を形成させ農薬活性成分を粒状担体に強固に付着
させることにより、貯蔵運搬時、散布時に活性成
分が粒状担体より剝離、飛散等をすることがなく
作業者への危害防止、環境汚染等の防止がなされ
る。また被覆が均一になされることにより貯蔵時
における固化(団粒化)もなく農薬用粒剤とし
て好ましい物理性状を有する。さらに本発明によ
れば活性成分の溶出が制御された持続性粒剤とな
ること、植物体に付着しにくいことより接触的な
薬害を軽減する等の利点を有する。

次に試験例を挙げて本発明の効果を説明する。
尚、試験には次の薬剤を比較のために製造し使用
した。

参考例 1

25 珪砂(粒度16~42メッシュ)(93部)を混合機
に投入し、混合しながらポリブテン(平均分子量
310)(2部)を添加する。十分に混合した後ベン
ダイオカルブ(5部)を添加・混合して被覆型粒
剤を得る。

30 参考例 2

珪砂(粒度16~42メッシュ)(90部)を混合機
に投入し、混合しながらポリブテン(平均分子量
310)(2部)を添加する。十分に混合した後、ホ
ワイトカーボン(3部)とベンダイオカルブ(5
部)を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

参考例 3

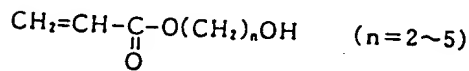
珪砂(粒度16~42メッシュ)(93部)を混合機
に投入し、混合しながらポリエチレングリコール
(平均分子量200)(2部)を添加する。十分に混
合した後、ベンダイオカルブ(5部)を添加・混
合して被覆型粒剤を得る。

参考例 4

珪砂(粒度16~42メッシュ)(95.7部)を混合
機に投入し、混合しながらアクリルポリオール

(後記) (1.2部) を添加する。十分に混合した後ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (0.1部) を添加する。十分に混合した後カルボスルファン (3部) を添加・混合して液置型粒剤を得る。

本例に使用したアクリルポリオールは式



で示されるアクリル酸エステルの重合物 (重合度は4~20、分子量は500~2400、水酸基価は24である。) である。

参考例 5

炭酸カルシウム (粒度65~250メッシュ) (97.5部) を混合機に投入し、混合しながらポリプロピレングリコール (平均分子量1000) (0.5部) を添加する。十分に混合した後ジフェニルエーテルジイソシアネート (0.5部) を添加する。さらに十分に混合した後メソミル (1.5部) を添加・混合して液置型粒剤を得る。

参考例 6

珪砂 (粒度16~42メッシュ) (91.55部) を混合*

$$\text{剥離率} = \frac{\text{剥離前有効成分含有率} - \text{剥離後有効成分含有率}}{\text{剥離前有効成分含有率}} \times 100$$

第 1 表

| 区分 | 試料 | 添加物 | (%) 添加量 | 剥離率 (%) |
|------|-------|-----------------|------------|------------|
| 本発明区 | 実施例 1 | 水乳化型イソシアネート化合物A | 0.9 | 1.90 |
| | " 2 | 水乳化型イソシアネート化合物B | 0.5 | 0.75 |
| | " 3 | 水乳化型イソシアネート化合物C | 0.9 | 0.30 |
| | " 4 | 水乳化型イソシアネート化合物C | 0.7 | 0.15 |
| | " 5 | 水乳化型イソシアネート化合物D | 1.2 | 1.63 |

*機に投入し、混合しながら水 (1.0部) を添加する。十分に混合した後メチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの粗製混合物 (イソシアネート基30%含有) (1.2部) を添加する。さらに十分に混合した後CVMPP (80部) とクレー (20部) を予め混合したもの (6.25部) を添加・混合して液置型粒剤を得る。

参考例 7

クレー (93部) とベンダイオカルブ (5部) とリグニンスルホン酸ナトリウム (2部) を混合し、水を添加し造粒器により造粒し粒剤を得る。

試験例 1

(農業活性成分の剥離試験)

第1図に示した測定装置を用いる。試料10gを秤り取りガラスフィルター (11-G-2) 中に移す。試料を平均化させた後バルブを開き、風量30ℓ/分の割合で正確に2分間空気を通じる。ガラスフィルター内に残った試料を回収して有効成分含有率 (%) を測定し、剥離後有効成分含有率 (%) とする。剥離前の有効成分含有率 (%) との比較により剥離率 (%) を求めた。結果を第1表に示す。

| 区分 | 試料 | 添加物 | (%) 添加量 | 剥離率 (%) |
|-----|-------|-----------------|------------|------------|
| 30 | " 6 | 水乳化型イソシアネート化合物B | 1.4 | 0.74 |
| | " 7 | 水乳化型イソシアネート化合物E | 0.9 | 0.90 |
| | " 8 | 水乳化型イソシアネート化合物F | 0.6 | 1.70 |
| | " 9 | 水乳化型イソシアネート化合物G | 1.4 | 1.20 |
| | " 10 | 水乳化型イソシアネート化合物H | 0.7 | 0.25 |
| 比較区 | 参考例 1 | ポリブテン | 2.0 | 13.80 |
| | " 2 | ポリブテン | 2.0 | 28.70 |

| 区分 | 試料 | 添加物 | (%) 添加量 | 剝離率 (%) |
|---------------------|-----|----------------------------------|------------|------------|
| 5 10 15 20 | " 3 | ポリエチレングリコール | 2.0 | 10.45 |
| | " 4 | アクリルポリオール | 1.2 | 3.18 |
| | | ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート | 0.1 | |
| | " 5 | ポリプロピレングリコール | 0.5 | 5.21 |
| | | ジフェニルエーテルジイソシアネート | 0.5 | |
| | " 6 | メチレン架橋ポリフェニレン ポリイソシアネートの粗製混合物 | 1.2 | 9.45 |

試験例 2

(加圧貯蔵試験=固化試験)

試料約100gを、ガラス板上においた直径5cmの鉄製円柱容器(底なし)に入れ、25g/cm²になるよう鉄製重しを重せ加圧する。これを50℃の恒温槽中に2日間貯蔵した後、室温に1日放置し、円柱容器をはずし固化状態を観察する。次の判定基準により見た結果を第2表に示す。

判定基準

-: 固粒化なく良好な流動性を有す。

+: 一部に固粒化が認められる。

+: 全体に固粒化が認められ流動性を失なう。

第 2 表

| 区分 | 試料 | 添加物 | (%) 添加量 | 固化 |
|------------------|-------|-----------------|------------|----|
| 不 充 明 区 | 実施例 1 | 水乳化型イソシアネート化合物A | 0.9 | - |
| | " 2 | 水乳化型イソシアネート化合物B | 0.5 | - |

| 区分 | 試料 | 添加物 | (%) 添加量 | 固化 |
|---------------------|-------|-------------------------------------|------------|------|
| 5 10 15 20 | " 3 | 水乳化型イソシアネート化合物C | 0.9 | - |
| | " 4 | 水乳化型イソシアネート化合物C | 0.7 | - |
| | " 5 | 水乳化型イソシアネート化合物D | 1.2 | - |
| | " 6 | 水乳化型イソシアネート化合物B | 1.4 | - |
| | " 7 | 水乳化型イソシアネート化合物E | 0.9 | - |
| | " 8 | 水乳化型イソシアネート化合物F | 0.6 | - |
| | " 9 | 水乳化型イソシアネート化合物G | 1.4 | - |
| | " 10 | 水乳化型イソシアネート化合物H | 0.7 | - |
| | 比較例 1 | ポリブテン | 2.0 | + |
| | " 2 | ポリブテン | 2.0 | - |
| 30 35 40 | " 3 | ポリエチレングリコール | 2.0 | + |
| | " 4 | アクリルポリオール ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート | 1.2 0.1 | +~++ |
| | " 5 | ポリプロピレングリコール ジフェニルエーテルジイソシアネート | 0.5 0.5 | ++ |

| 区分 | 試料 | 添加物 | (%) 添加量 | 固化 |
|----|----|--|------------|------|
| | 6 | メチレン架 橋ポリフェ ニレン ポリイソシ アネートの 粗製混合物 | 1.2 | +~++ |

試験例 3

(イネミズゾウムシ幼虫を用いた残効性試験)
5000分の1アールのワグネルポットを使用し、
所定日に2.5葉期のイネを5本1株とし、その株
元に所定量の粒剤を処理し移植した。移植後、ポ
ットは屋根付圃場内に保存し水深を3cmとした。
幼虫の接種はあらかじめ温室内のコンテナで成
虫を産卵させ、イネを補植しながら飼育したもの
を用いた。1ポット当り各10頭放飼した。調査は
幼虫の接種1週間後に、イネ根部を水洗し幼虫数
を調べた。結果を第3表に示す。

第 3 表

| 試料 | 処理薬量 (g/box) | 処理後日数及び補正生 存率(%) | | | |
|-------|-----------------|---------------------|------|------|------|
| | | 7日 | 14日 | 21日 | 28日 |
| 実施例 1 | 60 | 0 | 0 | 6.7 | 29.6 |
| " 4 | 60 | 0 | 0 | 10.7 | 28.6 |
| 参考例 2 | 60 | 0 | 7.1 | 33.3 | 70.0 |
| " 4 | 60 | 0 | 4.3 | 23.3 | 53.3 |
| " 7 | 60 | 0 | 13.3 | 39.3 | 76.7 |

表中例えば21日のデータは、薬剤処理後21日目
に幼虫を接種し、その1週間後に幼虫数を調べた*

第

4

表

| 試料 | 薬害(8日後) | 薬害(15日後) | 草丈 1日後A | 草丈 15日後B | A/B×100 |
|-------|---------|----------|-----------|-----------|---------|
| 実施例 1 | ± | — | 15.9±0.45 | 30.4±0.73 | 191 |
| " 4 | — | — | 15.4±0.27 | 30.4±0.78 | 197 |
| 参考例 2 | ++ | ++ | 16.6±0.35 | 28.3±1.4 | 171 |
| " 4 | +~++ | + | 15.4±0.27 | 30.4±0.78 | 197 |
| " 7 | ++~+++ | ++ | 16.0±0.2 | 25.5±0.89 | 159 |
| 無処理 | — | — | 15.9±0.4 | 29.8±1.2 | 187 |

以上の結果より、本発明の粒剤は参考例に比較し、薬害において優れていることが判る。

*ものである。

以上の結果より、本発明の粒剤は参考例に比し
残効性において優れることが判る。

試験例 4

5 (イネに対する薬害試験)

培土としてパールマツト1号を充填した20×
28.5×3cmのプラスチック育苗箱中の2.5葉期の
イネ(品種:晴々)にクミテン(クミアイ化学工
業株式会社製展着剤)の3000倍希釈液をイネ葉面
に十分に散布した。その後、粒剤100を処理し15
分後に粒剤を払い落とし、200mlの水を上部より
灌水した。2~3時間後に田植機を使用して育苗
箱のイネ苗を切断し、イネ5本1株のものを10×
10cmのプラスチック角鉢に移植した。試験は温室
内で行ない移植後所定日に薬害、草丈を調査し
た。結果を第4表に示す。

薬害判定基準 —:無害 ++:中害
+:微害 +++:強害
++:軽害 ++++:枯死

〔実施例〕

以下に実施例を示して本発明をさらに詳しく説明する。なお実施例における部または%はすべて重量部または重量%を示す。

実施例 1

珪砂（粒度16～42メツシュ）（93.4部）を混合機に投入し、混合しながら水（0.7部）を添加する。十分に混合した後、後記水乳化型イソシアネート化合物A（0.9部）を添加する。さらに十分混合した後ペンダイオカルブ（5部）を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 2

炭酸カルシウム（粒度65～250メツシュ）（97.6部）を混合機に投入し、混合しながらポリエチレングリコール（平均分子量200）（0.4部）を添加する。十分に混合した後、後記水乳化型イソシアネート化合物B（0.5部）を添加する。さらに十分混合した後メソミル（1.5部）を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 3

珪砂（粒度16～32メツシュ）（94.4部）を混合機に投入し、混合しながら、予め小型容器で混合した水（0.7部）と後記水乳化型イソシアネート化合物C（0.9部）を添加する。十分に混合した後ダイアジノン（3部）をメソミル（1部）を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 4

尿素（粒度65～250メツシュ）（95.7部）を混合機に投入し、混合しながらポリエチレングリコール（平均分子量200）（0.6部）を添加する。十分に混合した後、後記水乳化型イソシアネート化合物C（0.7部）を添加する。さらに十分混合した後カルボスルファン（3部）を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 5

珪砂（粒度16～42メツシュ）（91.55部）を混合機に投入し、混合しながら水（1.0部）を添加する。十分に混合した後、後記水乳化型イソシアネート化合物D（1.2部）を添加する。さらに十分混合した後CVMP（80部）とクレー（20部）を予め混合したもの（6.25部）を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 6

珪砂（粒度65～250メツシュ）（90.3部）を混合機に投入し、混合しながら予め小型容器で混合した水（1.3部）と後記水乳化型イソシアネート化合物B（1.4部）を添加する。十分に混合した後ペンダイオカルブ（5部）とトリシクラゾール（2部）を添加・混合して被覆型粒剤とする。

実施例 7

炭酸カルシウム（粒度16～32メツシュ）（93.4部）を混合機に投入し、混合しながら水（0.3部）とポリプロピレングリコール（平均分子量1000）（0.4部）を添加する。十分に混合した後、後記水乳化型イソシアネート化合物E（0.9部）を添加する。さらに十分混合した後ナブロアニリド（2部）、CNP（1部）、リグニンスルホン酸ナトリウム（1部）と着色剤（1部）を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 8

珪砂（粒度65～250メツシュ）（97部）を混合機に投入し、混合しながら、水（0.4部）を添加する。十分に混合した後、後記水乳化型イソシアネート化合物F（0.6部）を添加する。さらに、十分混合した後、MPMC（2部）を添加・混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 9

造粒基剤（粒度16～32メツシュ）（92.3部）を混合機に投入し、混合しながら、予め小型容器で混合した水（1.3部）と後記水乳化型イソシアネート化合物G（1.4部）を添加する。十分に混合した後、MIPC（5部）を添加混合して被覆型粒剤を得る。

実施例 10

珪砂（粒度65～250メツシュ）（94.6部）を混合機に投入し、混合しながら、予め小型容器で混合した水（0.5部）と後記水乳化型イソシアネート化合物H（0.7部）を添加する。十分に混合した後、MAF（10部）をクレー（90部）と予め混合したもの4部を添加混合し、さらに十分に混合した後、ポリプロピレングリコール（平均分子量1000）（0.2部）を添加混合して被覆型粒剤を得る。

次に上記実施例において用いた水乳化型イソシアネート化合物について第5表に記す。尚非イオン界面活性剤は前述の一般式で表わされる。

第 5 表

| 水乳化型イソシアネート化合物 | 有機イソシアネート(I) | 非イオン界面活性剤(II) | | | 配合比 I/II |
|----------------|---|---------------|-------|--------------------|-------------|
| | | R | n(平均) | X(イソシアネート部) | |
| A | メチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの粗製混合物 (イソシアネート基25%含有) | メチル | 10 | ジフェニルメタン-4-イソシアネート | 90/10 |
| B | 同上 (イソシアネート基30%含有) | エチル | 8 | 同 左 | 85/15 |
| C | 同上 | メチル | 13 | 同 上 | 90/10 |
| D | トリレン2,4-及び2,6-ジイソシアネート (比8:2) | n-プロピル | 20 | ジフェニルエーテルイソシアネート | 95/5 |
| E | ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート | メチル | 10 | ジフェニルメタン-4-イソシアネート | 92/8 |
| F | ヘキサメチレンジイソシアネート | メチル | 15 | ヘキサメチレンイソシアネート | 90/10 |
| G | ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート | エチル | 8 | ジフェニル-4-イソシアネート | 92/8 |
| H | 2,4,6-トリイソシアナトトルエン | メチル | 10 | 同 上 | 85/15 |

図面の簡単な説明

第1図は試験例1で使用了測定装置を示す。

図中 1は試料、2はガラスフィルター、3は

流量計、4はバルブ、5はコンプレッサーである。

第1図

